

INFLUENȚA SILICIULUI ASUPRA STRATURILOR SUBȚIRI TiN ȘI TiC DEPUSE PRIN PVD

SILICON'S INFLUENCE ON TiN AND TiC THIN FILMS OBTAINED BY PVD

David JOGUET*, Bogdan BORCEA**, Camelia OLTEANU**, Alexandru MUNTEANU**

*Technological University of Belfort Montbeliard, France

**Transilvania University of Brasov, Romania

Rezumat. Scopul acestei lucrări este de a prezenta influența siliciului asupra structurii și proprietăților straturilor subțiri de TiC și TiN îmbogățite prin procedeul de depunere fizică din vapori (PVD). Straturile studiate sunt obținute prin procedeul de pulverizare catodică magnetronică prin utilizarea unui generator clasic DC și a unui generator de mare putere (HIPIMS). Structura cristalografică hexagonală a Ti α se modifică într-o rețea cubică centrată de tip NaCl, odată cu îmbogățirea în azot sau carbon și sinteza compușilor TiN respectiv TiC. Adăugarea suplimentară a siliciului, asigură, pe lângă fazele cristaline TiN sau TiC, și formarea unor faze amorfe Si_xN_y sau Si_xC_y . Proprietățile acestor straturi nanocompozite, cu grosimi de maxim 3 μm , depind de raportul cantitativ dintre faza metalică (TiN sau TiC) respectiv faza amorfă (Si_xN_y sau Si_xC_y), precum și de diametrul cristalelor columnare de TiN sau TiC.

Cuvinte cheie: Nanocompozite, PVD, straturi subțiri

1. Introducere

Dezvoltarea unor noi materiale și tehnologii cu scopul de ameliorare a proprietăților funcționale și de reducere a energiei consumate este în prezent principalul obiectiv al cercetătorilor din domeniul materialelor. Atunci când sunt necesare anumite caracteristici specifice suprafeței, tratamentele termice și termochimice clasice s-au dovedit a fi prea costisitoare, iar în aceste condiții depunerea unor straturi subțiri cu proprietăți superioare poate realiza reducerea cheltuielilor, oferind largi posibilități de utilizare. Inițial îmbogățirea în carbon și azot a titanului a servit obținerii straturilor cristaline de TiC și TiN, caracterizate de o duritate ridicată (30 GPa) și un coeficient de frecare redus (0,5-0,6). În prezent nanocompozitele realizate prin adăugarea siliciului și sintetizarea unor straturi de tip Ti-Si-C și Ti-Si-N devin subiectul unor noi cercetări, întrucât există posibilitatea obținerii unor materiale, cu noi proprietăți superioare, controlând structura prin cantitatea, forma și distribuția fazelor cristaline și amorfe.

2. Straturile subțiri de tip TiN și TiC

Titanul α are o rețea cristalografică de tip hexagonal compactă, fapt confirmat de multe lucrări de specialitate.

Abstract. This paper aims to present the influence of the silicon on the structure and properties of thin films, type TiN and TiC, enriched by physical vapour deposition method. The studied thin films were deposited by cathodic magnetron sputtering technique, using a classic DC generator and a high power generator (HIPIMS). The hexagonal crystallographic structure of α Ti modifies into a cubic centred crystal lattice, NaCl type, together with the nitrogen or carbon enrichment and the synthesis of TiN and respectively TiC compounds. The supplementary addition of silicon, offers the conditions for the formation of Si_xN_y or Si_xC_y amorphous phases, besides the crystalline ones (TiN or TiC). The properties of such nanocomposites films, with a thickness of maximum 3 μm , depends on the ratio between the metallic phase (TiN or TiC) and the amorphous phase (Si_xN_y or Si_xC_y) and on the TiN or TiC columnar grains diameter.

Key words: Nanocomposites, PVD, thin films

1. Introduction

The development of new materials and new technologies aiming the improvement of functional properties and reduction of the consumed energy is nowadays the main objective of materials science researchers. When certain characteristics of the surfaces are required, the heat-treatments and the classical thermo-chemical treatments seemed to be too expensive, and under these circumstances the deposition of thin films with better properties can accomplish the cost reduction purpose, offering a large area of applications. Initially, the carbon and nitrogen enrichment was done in order to obtain TiC and TiN type crystalline films that were characterized by high hardness (30 GPa) and low friction coefficient (0.5–0.6). Nowadays, the nanocomposites obtained by silicon addition and the synthesis of some thin films, like Ti-Si-C and Ti-Si-N type, became the subject of new researches, since there is the possibility to obtain new materials, with higher properties, by controlling the structure through the form and distribution of the crystalline and amorphous phases.

2. TiN and TiC type thin films

Titanium α has a hexagonal compact crystallographic structure, confirmed by several authors.

Îmbogățirea în carbon sau azot a titanului α conduce la sinteza compușilor TiN respectiv TiC caracterizați de o rețea cristalografică cubică cu fețe centrate de tip NaCl. Formarea compușilor TiC și TiN se realizează prin ocuparea pozițiilor interstițiale ale rețelei titanului de către atomii de azot și carbon. După J.P. Mercier [1], structura cristalelor formate din compuși ionici, mono sau bivalenți este o structură compactă, cristalină și este condiționată de anumite relații între mărimile atomilor. Astfel în relația (1), în care RTi este raza, iar RN este raza atomică a azotului, se prezintă condiția de formare a TiN.

$$0.33 \leq \frac{R_{Ti}}{R_N} \leq 0.72 \text{ pm} \quad (1)$$

Datorită raportului între mărimile razelor atomice ale azotului și titanului formarea cristalinului de TiN se realizează printr-o ușoară creștere în volum. În consecință rezultatul obținut în urma procesului de formare a TiC și TiN îl reprezintă apariția în rețeaua cristalografică, a tensiunilor interne ce contribuie în final la creșterea durității [2,3]. Acest fenomen de durificare va fi mult mai accentuat în cazul carbonului datorită razei atomice mai mari decât cea a azotului.

Adăugarea siliciului păstrează structura cristalină a TiC și TiN, dar le modifică forma și dimensiunile prin apariția la limita acestora a fazelor amorfe, proprii siliciului.

3. Obținerea straturilor Ti-Si-N și Ti-Si-C

Straturile compozite de TiN/a-Si_xN_y respectiv TiC/a-Si_xC_y sunt de regulă realizate prin pulverizare catodică magnetronică. Pulverizarea magnetronică are loc în condițiile de vid înalt, în prezența unui gaz plasmagen (Ar), prin aplicarea unei diferențe de tensiune ridicată între catod (ținte – furnizoare de titan, siliciu, carbon) și anod (substratul pe care are loc depunerea). Temperatura din incinta de depunere este situată în jurul valorii de 250°C, iar pentru a se obține un grad ridicat de ionizare al atomilor, desprinși de pe ținte, în spatele țintelor sunt montați magneți permanenți. Apariția unor noi generatoare de curent electric, necesare accelerării ionilor spre substrat, permite realizarea unor straturi prin pulverizare catodică magnetronică în condiții speciale. Astfel pot fi utilizate simultan pe diferite ținte atât generatoare clasice DC (curent continuu), cât și generatoarele de mare putere HIPIMS [3].

Din multitudinea de variante tehnologice de depunere existente și posibil de utilizat s-au ales două. Pentru sinteza straturilor TiC/ a-Si_xC_y s-au

The carbon or nitrogen enrichment of the alpha titanium leads to the synthesis of TiN and TiC compounds characterized by a face centred cubic crystallographic lattice, NaCl type. The forming of TiC and TiN compounds is realised by the nitrogen and carbon atoms that occupies the interstitial positions from the titanium's lattice. After J.P. Mercier [1], the structure of the crystals formed from mono or bivalent ionic compounds, is a compact, crystalline structure and is conditioned by certain relations between atoms size. Thus, relation (1), where RTi and RN is the atomic radius, presents the TiN forming condition.

Due to the ratios between the nitrogen and titanium atomic sizes, the TiN crystal formation is done by a slight increase in volume. Consequently, the result obtained by the process of the TiC and TiN formation is the emergence of network crystallography internal stresses that ultimately contribute to increasing hardness [2, 3]. This hardening phenomenon will be more pronounced in the case of carbon due to larger atomic radius than the one of nitrogen.

The silicon addition preserves the crystal structure of TiN and TiC, but changes the shape and size by the appearance, at the grain limits, of the amorphous phases, specific to silicon.

3. The synthesis of Ti-Si-N and Ti-Si-C films

TiN/a-Si_xN_y and respectively TiC/a-Si_xC_y composite films are usually obtained by cathodic magnetron sputtering. Magnetron sputtering takes place under high vacuum, in the presence of a working gas (Ar), by applying a high voltage difference between the cathode (target - supplier of titanium, silicon, carbon) and anode (the substrate on which the deposition occurs). The temperature inside the chamber is located around 250°C and in order to obtain a high ionization degree of the separated from the target, behind the target permanent magnets are mounted. The emergence of new power generators are needed to accelerate the ions to the substrate and allow obtaining some magnetron sputtered thin films under special conditions. Thus, these generators can be used on different targets simultaneously generating both classical DC (direct current) and high power generators HIPIMS [3].

From the many variants of existing and possible technologies to be applied, two were chosen. For the synthesis of TiC/ a-Si_xC_y films two

utilizat două ținte, una de Ti (99,99%) și alta Si (99,99%), iar carbonul a fost asigurat prin așezarea pe ținte a unor capsule de grafit. Pentru sinteza straturilor TiN/a-Si_xN_y, țintele au fost tot din titan și siliciu de aceeași puritate, iar azotul necesar a fost introdus continuu în incinta de depunere.

4. Îmbogățirea în siliciu

Modificarea compoziției chimice a straturilor de TiN și TiC prin îmbogățirea în siliciu urmărește crearea condițiilor de sinteză a fazei amorfe Si_xN_y respectiv Si_xC_y. Straturile obținute sunt de tip compozit, formate dintr-o structură metalică TiN sau TiC și o faza amorfă Si_xN_y sau Si_xC_y. Aceste straturi sunt încadrate de specialiști în grupa compozitelor de tip MeAX, în care Me = metal, A = metaloid, X = carbon sau azot.

În ceea ce privește procesul de îmbogățire în siliciu a straturilor clasice de TiN sau TiC, introducerea atomilor de Si are un dublu efect. Pe de o parte se reduc valorile tensiunilor interne din strat, ce pot conduce la fisurarea stratului [4], iar pe de altă parte, datorită micșorării diametrului grăunților cristalini, columnari de TiN sau TiC și formării pe limite (odată cu creșterea în procente atomice de siliciu) a unor faze amorfe de Si_xN_y sau Si_xC_y, se mărește duritatea. Modificarea aspectului straturilor compozite, datorat variației conținutului în Si, pentru un compozit nc-TiN/a-Si_xN_y este prezentată în figura 1.

targets were used, one Ti target (99.99%) and one Si target (99.99%) while carbon was provided by graphite capsules located on the targets. For the synthesis of TiN/a-Si_xN_y films, the targets were again of titanium and silicon with the same purity, and nitrogen was continuously introduced in the deposition chamber.

4. Silicon enrichment

Changing the chemical composition of the TiN and TiC films by silicon enrichment aims to create the necessary conditions for the synthesis of the Si_xN_y, respectively Si_xC_y amorphous phase. The obtained films are composite type, consisting of a TiN or TiC metallic structure and a Si_xN_y or Si_xC_y amorphous phase. These films are considered by specialists to belong in the group of MeAX composites, where Me = metal, A = nonmetal, X = carbon or nitrogen.

Regarding the silicon enrichment process of the classical TiN or TiC thin films, the introduction of Si atoms has a double effect. On one hand it reduces the film's internal stresses, which can lead to the film's crash [4], and, on the other hand, due to the diameter decrease of crystalline, columnar TiN or TiC grains, and due to the formation at the limits (while increasing silicon atomic percentage) of the Si_xN_y sau Si_xC_y amorphous phase, it increases the hardness. The changing of the appearance of composites thin films due to the variation in Si content for a nc-TiN/a-Si_xN_y composite is shown in figure 1.

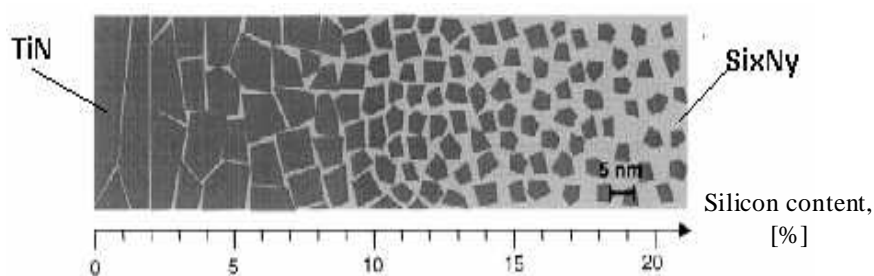


Figura 1. Modificarea aspectului nanocompozitelor nc-TiN/a-Si_xN_y în funcție de conținutul în siliciu
Figure 1. Aspect changes of the nc-TiN/a-Si_xN_y nanocomposites as a function of the silicon content

Mai multe lucrări de specialitate [4, 5] confirmă faptul că prezența matricei amorfe Si_xN_y, în strat, într-o anumită proporție, contribuie la creșterea suplimentară a durității. Trebuie însă menționat că această creștere nu este continuă și că la anumite proporții (cristalin – amorf) s-a pus în evidență existența unor maxime de duritate [6]. Uneori aceste valori maxime nu sunt regăsite, la aceleași proporții de faze, depunerea prezentând un

Several authors confirm in their papers [4, 5] that the presence of the Si_xN_y amorphous matrix in the film, in a certain proportion, contribute to an additional hardness. Must be noted, however, that this growth is not continuous and that, in certain proportions (crystalline - amorphous) the existence of some maximum hardness points were marked [6]. Sometimes these maximum values are not found again at the same phase's proportions, as the

fenomen de ireproductibilitate structurală și morfologică. După S. Vepek, în [7], acest fenomen de ireproductibilitate al durității straturilor superdure de tip nc-TiN/a-Si_xN_y sau nc-TiC/a-Si_xC_y se justifică prin sensibilitatea procesului față de influența parametrilor principali ai depunerii: presiunea parțială a azotului, temperatura de depunere și puritatea atmosferei de depunere.

Fenomenul de ireproductibilitate al durității și structurii este confirmat și de altă lucrare, [8], ca fiind dependent de tehnologia utilizată precum și de calitatea suprafeței substratului pe care se efectuează depunerea.

În cazul acestor tehnologii de depunere PVD, maximul durității straturilor de Ti-Si-N este de 60 GPa, iar a straturilor Ti-Si-C de 40 GPa.

Este de menționat că Li prezintă în [8] cea mai mare valoare a durității straturilor Ti-Si-N (105 GPa, \cong 10.500 HV) obținută însă prin CVD (Chemical Vapour Deposition) tehnologie de depunere reactivă care presupune temperaturi mult mai mari decât 250 °C.

Urmărind figura 2.a, se constată că, odată cu creșterea conținutului de carbon și siliciu, duritatea stratului TiSiC crește simultan cu creșterea tensiunilor reziduale de compresiune. În figura 2.b se pot aprecia duritățile unor straturi TiC, lipsite de siliciu, iar în figura 2.c, efectul adăugării siliciului care determină creșterea suplimentară a durității. Sinteza fazei amorfe la limitele grupărilor metalice duce la obținerea unui strat compozit cu caracteristici superioare. În cazul aplicării unei sarcini exterioare pe suprafața stratului, faza amorfă va funcționa ca o barieră în propagarea eforturilor și tensiunilor ceea ce va determina o creștere a durității, fără manifestarea exagerată a fragilității.

deposition presents a phenomenon of structural and morphological non-reproducibility. After S. Vepek, in [7], this non-reproducibility phenomenon of the hardness of nc-TiN/a-Si_xN_y or nc-TiC/a-Si_xC_y hard coatings is explained by the process sensitivity to the influence of main deposition parameter: nitrogen partial pressure, deposition temperature and the purity of the deposition atmosphere.

This phenomenon of non-reproducibility of the hardness and structure is also confirmed by other work [9] as being dependent on the used technology and quality of substrate surface on which the deposition is made.

In the case of these PVD technologies the maximum hardness obtained for Ti-Si-N thin films is 60 GPa, and for Ti-Si-C thin films 40 GPa.

We should mention that Li presented in [8] the highest hardness value for Ti-Si-N films (105 GPa, \cong 10.500 HV), but obtained by CVD (Chemical Vapour Deposition), technology which involves reactive deposition on temperatures higher than 250°C.

Analyzing figure 2.a, it can be observed that together with the increasing of the carbon and silicon content the TiSiC film's hardness also increases simultaneously with the increasing of the compressive residual stresses. In figure 2.b can be noticed the hardness of some TiC films, without silicon, and figure 2c shows the effect of adding silicon, determining additional hardness increase. Synthesis of amorphous phase at the limits of metal clusters provides the obtaining of a composite thin film with superior characteristics. If an external load is applied on the film's surface, the amorphous phase will function as a barrier in the propagation of efforts and stresses which will cause an increase in hardness, without a rampantly display of fragility.

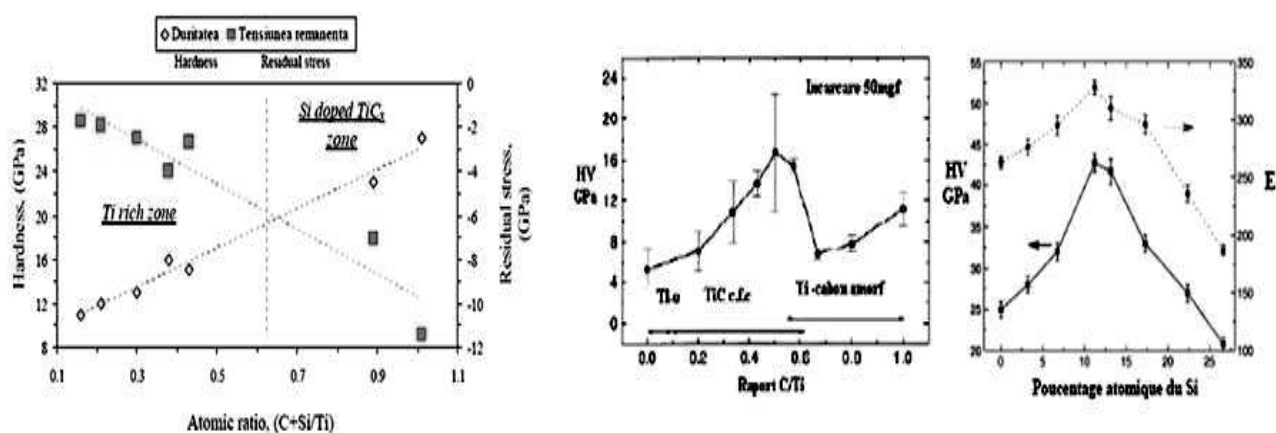


Figura 2. Proprietățile straturilor subțiri de tip TiSiC, TiC, TiSiN; influența carbonului și a siliciului
 Figure 2. Properties of TiSiC and TiC thin films; the influence of carbon and silicon content

Creșterea conținutului de Si duce la pierderea treptată a structurii metalice cristaline a TiN respectiv TiC și apariția structurii amorse [6]. În figura 3 se constată că în cazul nitrurii de titan, picul dominant de TiN (111) își modifică forma, prin micșorare și lărgire, odată cu creșterea conținutului în siliciu.

Diametrul grăunților columnari de TiN calculați cu ajutorul formulei Debye-Sherrer s-a situat în intervalul 8 ... 12 nm.

În cazul TiC prin adăugarea siliciului structura prezintă aceeași tendință prin pierderea treptată a orientării cristalografice de maximă densitate TiC (111) către o structură amorfă lipsită de orientări cristalografice.

Increasing the silicon content lead to a gradual loss of TiN or TiC crystalline metallic structure and to the occurrence of the amorphous structure. In figure 3 is found that in the case of titanium nitride, the TiN (111) main peak change its shape by decreasing and expansion, with the increase in silicon content.

The TiN columnar grain's diameters calculated with the Debye Sherrer formula were situated between 8 and 12 nm.

In the case of TiC thin films with the silicon addition the structure shows the same tendency by gradual loss of crystallographic orientation type TiC (111) with maximum density to an amorphous structure without crystallographic orientations.

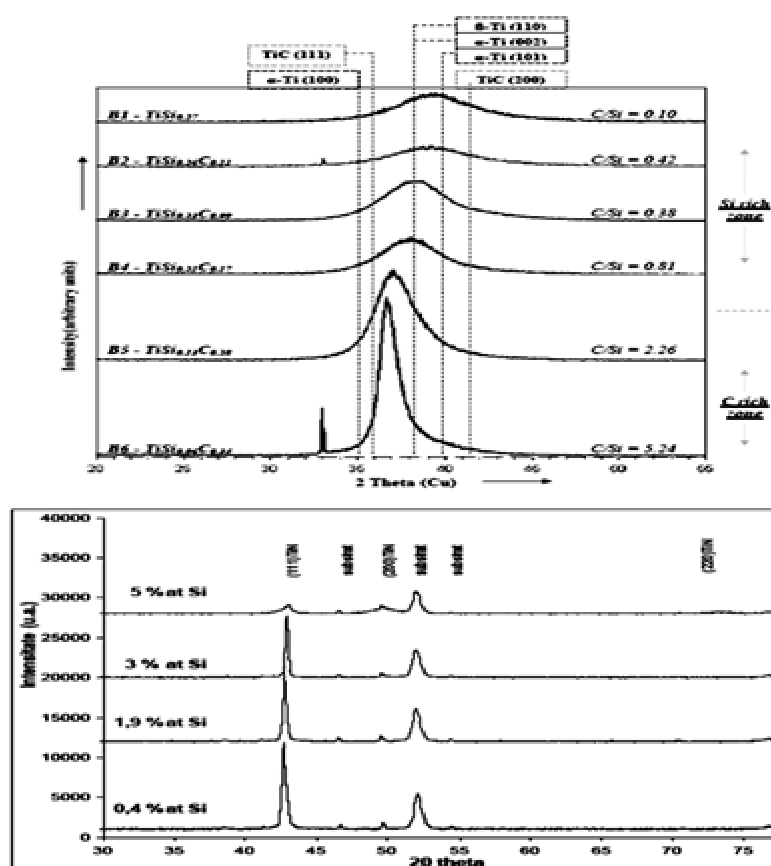


Figura 3. Difractogramele straturilor de tip TiC/a-SixCy și nc-TiN/a-SixNy depuse prin pulverizare catodică [6]
Figure 3. X-ray diffraction patterns for TiC/a-SixCy and nc-TiN/a-SixNy thin films deposited by sputtering [6]

5. Concluzii

Îmbogățirea în siliciu a straturilor subțiri de TiN sau TiC este o metodă tot mai des utilizată în practică, ea urmărind modificarea structurii și implicit îmbunătățirea proprietăților superficiale ale pieselor. Utilizarea acestor straturi prezintă interes deosebit din punct de vedere al proprietăților ce pot fi modificate prin tehnologii specifice ingineriei suprafețelor, în special a durității, rezistenței la

5. Conclusions

Silicon enrichment of thin TiN or TiC thin films is a method more and more frequently used in practice, following the modification of the structure and consequently the improvement of surfaces properties. Using these thin films with particular interest in terms of properties that can be modified by surface engineering specific technology, especially hardness, corrosion resistance and

coroziune și conductibilității termice. Orientarea cristalografică a stratului depus se modifică trecând de la structura cristalină specifică materialelor metalice și caracterizată în cazul de față de prezența TiN sau TiC (111) către o structură amorfă formată din Si_xN_y sau Si_xC_y .

Dimensiunea grăunților columnari de TiN s-a situat între 4-12 nm, iar tendința principală este de diminuare a diametrului coloanelor de TiN sau TiC odată cu îmbogățirea în siliciu. Datorită proprietăților speciale tribologice, de rezistență la uzare, coeficienți reduși de frecare, duritate ridicată în condițiile unor fragilități relativ mai scăzute, aceste straturi sunt recomandate acoperiri sculelor așchietoare.

thermal conductivity. The crystallographic orientation of the deposited film is modifying, passing from a crystalline structure specific to metallic materials and characterized in our case by the presence of TiN or Tic (111), to an amorphous structure consisting of Si_xN_y or Si_xC_y .

TiN columnar grains size was situated between 4 and 12 nm, and the main trend is the decreasing of the column diameter of TiN or Tic together with the silicon enrichment. Due to special tribological properties, wear resistance, low friction coefficients, high hardness and a relatively low fragility, these thin films are recommended as coatings for the cutting tools.

References

1. Mercier, J.P.: *Introduction a la science des matériaux (Introduction in materials science)*. Presses Polytechnique Universitaires Romande, 2002 (in French)
2. Briois, P., Langlade, C., Lapostolle, F., Mercs, D., Rapaud, O.: *Dépôts physiques en phase vapeur sciences, technologie et applications (The science of physical vapour depositions, technologies and applications)*. Sévenans, 2006-2007, (in French)
3. Borcea, B.: *Cercetări experimentale asupra straturilor subțiri nanaocompozite Ti-Si-N depuse prin procedeul hibrid HIPIMS/DC (Experimental researches on Ti-Si-N nanocomposites thin films deposited by HIPIMS/DC hybrid pulsed process)*. PhD. Thesis, Brasov (Romania) – Belfort (France), Transilvania University of Brasov, 2009 (in Romanian)
4. Callister, W.D., Jr.: *Science et génie des matériaux (Traduction de la 5^e édition de Materials science and engineering)*. Modulo, 2001, ISBN 0471320137
5. Leiste, H.: *Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bounded hard materials*. Institut für Materialforschung, 1999
6. Ionescu, C., Munteanu, A., Munteanu, D.: *Straturi dure de tip Ti-Si-C obținute la temperaturi joase prin depunere fizică din vapori (Hard Ti-Si-C thin films deposited at low temperatures by physical vapour deposition)*. Transilvania University Press, Brasov 2009, ISBN 978-973-598-506-6 (in Romanian)
7. Veprek, S.: *The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of > 50 Gpa*. Surface & Coatings Technology, Vol. 200, p. 3876-3885, 2006, ISSN 0257-8972
8. Chen, L., Wang, S.Q., Du, Y., Li, J.: *Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings*. Materials Science and Engineering A, Vol. 478, Issues 1-2, p. 336-339, 2008, ISSN 0921-5093
9. Srečko, P.: *Properties of PVD hard coatings*. University of Ljubljana, Faculty of mathematics and physics, p. 18, 2007
10. Ionescu, C., Munteanu, A., Munteanu, D., Vaz, F., Cunha, L., Olteanu, C.: *Tribological behaviour of Ti-Si-C thin films deposited at low temperatures*. **RECENT** Journal, vol. 9 (2008), No. 2(23), p. 31-37, ISSN 1582-0246, Brasov, Romania

Lucrare primită în Iunie 2009

Received in June 2009